

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B 1)

(11) 特許番号

第 2 8 8 5 2 3 8 号

(45) 発行日 平成11年(1999)4月19日

(24) 登録日 平成11年(1999)2月12日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

C 0 7 C 51/41

C 0 7 C 51/41

65/05

65/05

65/10

65/10

65/11

65/11

G 0 3 G 9/097

G 0 3 G 9/08 3 4 4

請求項の数 6

(全 1 6 頁)

(21) 出願番号

特願平10-62396

(22) 出願日

平成10年(1998)3月13日

審査請求日

平成10年(1998)3月13日

(73) 特許権者 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 家村 浩文

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 小川 孝一

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 水嶋 克彦

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鐘尾 宏紀 (外1名)

審査官 藤原 浩子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー、静電荷像現像用トナーに用いる荷電制御剤およびその製造方法

1

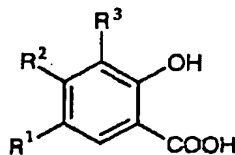
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 pH 3.0～5.8 のハロゲン化第二クロム水溶液に、pH 6.5～7.0 未満のサリチル酸またはサリチル酸誘導体のアルカリ金属塩水溶液を加えることを特徴とするサリチル酸またはサリチル酸誘導体の三価クロム塩の製造方法。

【請求項2】 サリチル酸またはサリチル酸誘導体が一般式1で表される化合物であることを特徴とする請求項1記載のサリチル酸またはサリチル酸誘導体の三価クロム塩の製造方法。

【化1】

2



(1)

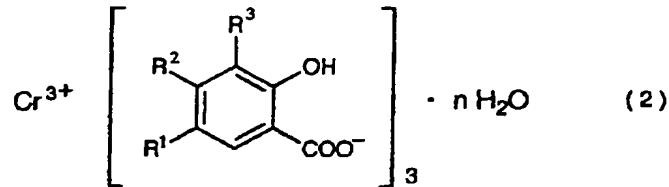
(式中、R₁、R₂ および R₃ は、飽和または不飽和の直鎖または分岐鎖アルキル基を表すか、あるいは R₁ および R₂ または R₂ および R₃ が互いに結合して、飽和または不飽和の直鎖または分岐鎖アルキル基を有してもよい縮合環を形成する基を表す。)

10

【請求項3】 上記一般式1で表されるサリチル酸誘導体が、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸または3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸であることを特徴とする請求項2記載のサリチル酸またはサリチル酸誘導体の三価クロム塩の製造方法。

【請求項 4】請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の方法により製造されたサリチル酸またはサリチル酸誘導体の三価クロム塩からなる静電荷像現像用トナーの荷電制御剤。

【請求項 5】請求項 4 に記載の荷電制御剤を含有するこ *



(式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は、飽和または不飽和の直鎖または分岐鎖アルキル基を表すか、 R_1 および R_2 または R_2 および R_3 が互いに結合して、飽和または不飽和の直鎖または分岐鎖アルキル基を有してもよい縮合環を形成する基を表す。 n は 0、1 または 2 を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電子写真法、静電記録法等における静電荷像を現像するために用いられる静電荷像現像用トナーおよびこのトナーを製造する際に用いられる荷電制御剤およびその荷電制御剤の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真感光体や静電記録体などの静電荷像担持体上に形成された静電潜像を現像する方法として、微細トナーが電気絶縁性液体に分散した液体現像剤を用いる方法（湿式現像法）および結着樹脂中に着色剤あるいは磁性粉体等が分散されたトナーを用いる方法

（乾式現像法）が知られている。乾式現像法では、キャリアとトナーとからなる二成分型現像剤を用いる方法およびトナーのみからなる一成分型現像剤（通常は磁性トナー）を用いる方法が知られている。

【0003】これら静電荷像現像用トナーは、結着樹脂とともに、染料、顔料などの着色剤、磁性トナーの場合には更に磁性粉体等が用いられているが、これらの成分のみでは通常望ましい帯電性が得られないため、さらに荷電制御剤を用いることが行われている。従来の荷電制御剤の代表的な例としては、トナーに正荷電を与えるものとしては、例えばニグロシン系染料やトリアリールメタン系染料のような塩基性染料あるいは第 4 級アンモニウム塩等の電子供与性物質が、またトナーに負荷電を与えるものとしては、例えばモノアゾ染料の金属錯体、含クロム有機染料（銅フタロシアニングリーン、含クロムモノアゾ染料）のごとき含金属染料があげられる。しかし、このような従来の荷電制御剤には、結着樹脂との相溶性或いは濡れ性が悪くトナー中に均一分散しにくいとか、荷電制御剤の安定性が悪い、あるいは昇華性であるため等の理由により、長期にわたってトナーに安定して良好な荷電制御性を付与することができない、更には荷

*とを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 6】下記一般式 2 で表されるサリチル酸またはサリチル酸誘導体の三価クロム塩を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【化 2】

電制御剤が着色しておりカラートナーの荷電制御剤として適しないなどの問題点を有するものが多くみられた。

【0004】このような問題点を解決しうる荷電制御剤として、サリチル酸およびその誘導体の金属錯体（例えば、特公昭 55-42752 号、特開平 7-84412 号、特開平 9-34177 号）やサリチル酸およびその誘導体の二価の金属塩（例えば、特公平 7-62766 号）が提案されている。これらの荷電制御剤は、淡色のものが多く、カラートナー用として使用できる利点を有するが、樹脂に対する均一分散性、荷電制御性について更に研究の余地を有するものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述するように、静電荷像を現像するために用いられるトナーに含有される荷電制御剤には、荷電制御性はもとより、トナーの結着樹脂との相溶性或いは濡れ性、荷電制御剤の安定性、さらには無色であることが望まれているとともに、得られたトナーが保存安定性に優れ、多数回繰り返し使用される際にも耐久性を有し、またトナーの定着性やオフセット性に悪影響を与えないことも要求されている。

【0006】本発明は、かかる従来の問題、要望を解決し、優れた特性を有する静電荷像現像用トナーを提供すること、および特性の優れた荷電制御剤の提供、更にはこの荷電制御剤の製造法を提供することを目的としてなされたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究した結果、特定の条件により製造されたサリチル酸またはサリチル酸誘導体の三価クロム塩が上記諸要求を満たす荷電制御剤となることを見いだして本発明をなしたものである。

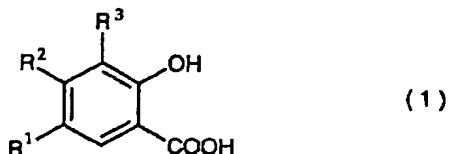
【0008】すなわち、本第 1 の発明は、 $\text{pH} 3.0 \sim 5.8$ のハロゲン化第二クロム水溶液に、 $\text{pH} 6.5 \sim 7.0$ 未満のサリチル酸またはサリチル酸誘導体のアルカリ金属塩水溶液を加えることを特徴とするサリチル酸またはサリチル酸誘導体の三価クロム塩の製造方法である。

【0009】本第 2 の発明は、上記第 1 の発明において、サリチル酸またはサリチル酸誘導体が下記一般式 1

5

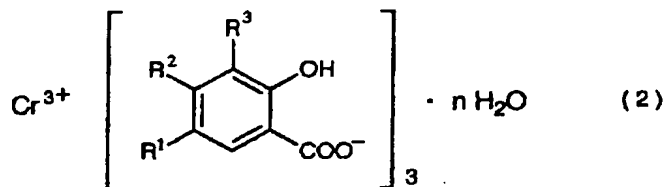
で表される化合物であることを特徴とするサリチル酸またはサリチル酸誘導体の三価クロム塩の製造方法である。

【化3】



(式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は、飽和または不飽和の直鎖または分岐鎖アルキル基を表すか、 R_1 および R_2 または R_2 および R_3 が互いに結合して、飽和または不飽和の直鎖または分岐鎖アルキル基を有してもよい縮合環を形成する基を表す。)

【0010】本第3の発明は、上記第2の発明において、サリチル酸誘導体が、3, 5-ジ-tert-ブチ *



(式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は、飽和または不飽和の直鎖または分岐鎖アルキル基を表すか、 R_1 および R_2 または R_2 および R_3 は互いに結合して、飽和または不飽和の直鎖または分岐鎖アルキル基を有してもよい縮合環を形成する基を表す。 n は 0、1 または 2 を表す。)

【0014】以下、本発明を更に詳細に説明する。上記したように、本発明の荷電制御剤として有用なサリチル酸またはサリチル酸誘導体の三価クロム塩は、pH 3.0～5.8の範囲のハロゲン化第二クロム水溶液に、pH 6.5～7.0未満のサリチル酸またはサリチル酸誘導体のアルカリ金属塩水溶液を加えることにより製造される。まず、使用されるハロゲン化第二クロム水溶液のpHについては、サリチル酸またはサリチル酸誘導体の R_1 および R_2 または R_2 および R_3 が縮合環を形成するか、そうでないかにより好ましい範囲が異なる。すなわち、サリチル酸またはサリチル酸誘導体の R_1 および R_2 または R_2 および R_3 が縮合環を形成しないものである場合には、ハロゲン化第二クロム水溶液のpHは3.8～4.1が好ましく、3.9～4.02がより好ましい。また、サリチル酸誘導体が R_1 および R_2 または R_2 および R_3 が縮合環を形成するものである場合には、ハロゲン化第二クロム水溶液のpHは4.5～5.8が好ましく、5.0～5.5であることがより好ましい。ハロゲン化第二クロム水溶液のpHが、3.0～5.8の範囲から外れると、目的とするサリチル酸またはサリチル酸誘導体の三価クロム塩の形成が困難となるか、得られるとしても収率が落ち、実用上問題が生ずる。

6

*ルサリチル酸または3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸であることを特徴とするサリチル酸またはサリチル酸誘導体の三価クロム塩の製造方法である。

【0011】本第4の発明は、上記1～3の発明のいずれかの方法により製造されたサリチル酸またはサリチル酸誘導体の三価クロム塩からなる静電荷像現像用トナーの荷電制御剤である。

【0012】本第5の発明は、上記第4の発明の荷電制御剤を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

【0013】本第6の発明は、静電荷像現像用トナーが下記一般式2で表されるサリチル酸またはサリチル酸誘導体の三価クロム塩を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

【化4】

【0015】上記3.0～5.8のpHを有するハロゲン化第二クロム水溶液は、ハロゲン化第二クロム水溶液(pH 1.9～2.3)に水酸化アルカリ金属の水溶液を時間をかけてゆっくりと加えることにより製造される。そして、この水酸化アルカリ金属水溶液としては通常0.5～2%程度、例えば1%前後の濃度のNaOH水溶液が用いられ、またハロゲン化第二クロム水溶液としては通常5～20%程度、例えば10%程度の濃度の塩化第二クロム水溶液が用いられる。水酸化アルカリ金属水溶液の濃度が0.5%より低いとpH調整に時間がかかり、また2%を越えるとクロムの水酸化物が形成されやすくなる。作成されたハロゲン化第二クロムの水溶液(pH 3.0～5.8)は、そのまま放置すると液のpHが下がっていくため、放置せず引き続き次の工程に進むことが望ましい。

【0016】一方、反応に用いられるサリチル酸またはサリチル酸誘導体のアルカリ金属塩水溶液は、pHが6.5～7.0未満、好ましくは6.7～6.9のものが用いられる。このサリチル酸またはサリチル酸誘導体のアルカリ金属塩水溶液は、通常50～70℃、好ましくは60～65℃程度に加熱した、0.5ないし5%程度、例えば1ないし2%の濃度のアルカリ金属水溶液に、アルカリ金属に対しほぼ等モルのサリチル酸またはサリチル酸誘導体を加え、好ましくは水溶液をこの温度に保持しつつ攪拌してサリチル酸またはサリチル酸誘導体を溶解せしめることにより製造される。サリチル酸またはサリチル酸誘導体のアルカリ金属塩水溶液のpHが6.5より低い場合には、形成されたサリチル酸または

サリチル酸誘導体中に不溶分が多くなり、また pH が 7.0 以上になると $\text{Cr}(\text{OH})_3$ が生成されるため好ましくない。また、該水溶液の pH が 6.7 ~ 6.9 の範囲にあると上記一般式 2 で示されるサリチル酸またはサリチル酸誘導体が高収率で得られるため、6.7 ~ 6.9 の範囲の pH を有することが好ましい。また、サリチル酸またはサリチル酸誘導体のアルカリ金属塩水溶液を製造する温度は、サリチル酸またはサリチル酸誘導体のアルカリ金属塩の溶解性を考慮して決定されるもので、上記範囲が通常利用される。

【0017】さらに、pH 3.0 ~ 5.8 のハロゲン化第二クロム水溶液に、pH 6.5 ~ 7.0 未満のサリチル酸またはサリチル酸誘導体のアルカリ金属塩水溶液を加える際には、該アルカリ金属水溶液の滴下速度が速いと収量が低下するため、ゆっくりと時間をかけて加えることが好ましい。また、ハロゲン化第二クロムは、通常、サリチル酸またはサリチル酸誘導体 3 モルに対しハロゲン化第二クロム 1 モル以上の量、好ましくは 1 モルより多い量で使用される。サリチル酸またはサリチル酸誘導体のアルカリ金属塩水溶液の滴下終了後さらに十分な時間、例えば 1 時間程度攪拌を続け、反応を完結させたのち濾過し、反応生成物を濾別した後水洗し、乾燥、粉碎することにより、荷電制御剤として有用な一般式 2 で表される化合物を含む目的物が得られる。このとき pH 3.0 ~ 5.8 のハロゲン化第二クロム水溶液の温度、サリチル酸またはサリチル酸誘導体のアルカリ金属塩水溶液の温度、これらの混合液の温度、吸引濾過時の温度は、いずれも通常 50 ~ 70℃ 程度、好ましくは 60 ~ 65℃ の温度を保持した状態としておくことが好ましい。濾過は、吸引濾過方式、遠心分離方式等従来より公知の方法により行うことができる。

【0018】また、本発明において使用されるサリチル酸誘導体は、上記一般式 1 で表されるものが好ましいが、上記一般式 1 中の置換基 R_1 、 R_2 および R_3 としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、アミル基、イソアミル基、オクチル基、tert-オクチル基、ドデシル基等の炭素数 1 ~ 12 の直鎖または分岐鎖アルキル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基等の不飽和アルキル基が好ましいものとしてあげられる。その中で、炭素数 1 ~ 8 の直鎖または分岐鎖の飽和または不飽和アルキル基がより好ましく、更には tert-ブチル基、tert-オクチル基が特に好ましいものである。また R_1 および R_2 または R_2 および R_3 が互いに結合して、飽和または不飽和の直鎖または分岐鎖アルキル基を有してもよい縮合環を形成する場合、 R_1 および R_2 または R_2 および R_3 としては、これらによりベンゼン環が形成される、すなわちヒドロキシナフトエ酸系の化合物となるものが好ましい。サリチル酸またはサリチル酸誘導体とし

ては具体的には、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、3-ドロキシ-2-ナフトエ酸が特に好ましい化合物としてあげられる。

【0019】本発明の静電荷像現像用トナーは、上記本発明の製造方法によって製造されたサリチル酸またはサリチル酸誘導体の三価クロム塩を荷電制御剤として含有するものであるが、該荷電制御剤は、上記一般式 2 で表されるサリチル酸またはサリチル酸誘導体の三価クロム塩を少なくとも含有するものである。トナー中の荷電制御剤の量は、トナーを所望する荷電量とするに必要な量であればよく、例えば樹脂 100 重量部に対して 0.05 ~ 1.0 重量部程度とするのが好ましい。

【0020】本発明の静電荷像現像用トナーの構成成分としては、本発明の荷電制御剤以外に、トナーを構成する公知の材料である、結着樹脂、着色剤或いは磁性粉体、更に必要に応じ離型剤、滑剤、流動性改良剤、研磨剤、導電性付与剤、画像剥離防止剤等が用いられる。また、荷電制御剤として、本発明の荷電制御剤以外の、例えば Cr、Co、Al、Fe などの金属含有アゾ系染料、樹脂型電荷調整剤等公知の負荷電性の荷電制御剤を含有していてもよい。他の荷電制御剤の本発明の荷電制御剤に対する使用量は、本発明の荷電制御剤の効果が奏される範囲であればよく、特に限定されるものではない。

【0021】本発明の静電荷像現像用トナーに用いられる結着樹脂は、従来静電荷像現像用トナーの結着樹脂として公知のものであればいずれでも用いることができる。使用することのできる結着樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタレン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-α-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂などがあげられる。

【0022】また架橋されたスチレン系共重合体も好ましい結着樹脂である。スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル

酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどの二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸メチル、マレイン酸ブチル、マレイン酸ジメチルなどの二重結合を有するジカルボン酸およびその置換体；例えば塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類；例えばエチレン、プロピレン、ブチレンなどのエチレン系オレフィン類；例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンなどのビニルケトン類；例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；等のビニル単量体が単独もしくは2種以上用いられる。

【0023】架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどの芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレートなどの二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなどのジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として用いられる。特に、GPCにより測定される分子量分布で $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ の領域に少なくともひとつのピークを有し、 10^5 以上の領域に少なくとも一つのピークあるいはショルダーを有するスチレン系共重合体が定着性の点から好ましい。

【0024】GPCによる分子量分布は以下の条件で測定される。40℃のヒートチャンバ中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてテトラヒドロフラン（THF）を毎分1mlの流速で流し、THFに溶解した試料溶液を約100μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、東ソー社製あるいは昭和電工社製の分子量が $10^2 \sim 10^7$ 程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。なお、カラムとしては市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わ

せるのが良い。例えば、昭和電工社製のshodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSK gel G1000H (H_{XL}), G2000H (H_{XL}), G3000H (H_{XL}), G4000H (H_{XL}), G5000H (H_{XL}), G6000H (H_{XL}), G7000H (H_{XL})、TSK guard columnの組み合わせをあげることができる。

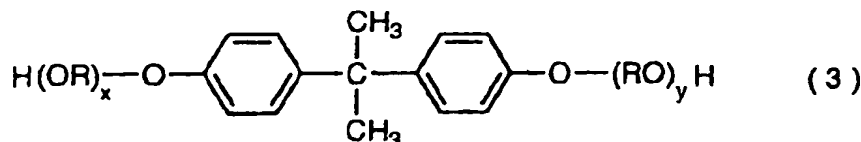
【0025】また試料は以下のようにして作成する。試料をTHF中に入れ、数時間放置した後、充分に振とうし、試料の合一体がなくなるまでTHFと良く混合し、さらに12時間以上静置する。この時、THF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンブル処理フィルタ（ポアサイズ0.45~0.5μm、例えばマイシヨリディスクH-25-5 東ソー社製、エキクロディスク25CR ゲルマン サイエンス ジャパン社製等が利用できる）を通過させたものをGPCの試料とする。また、試料濃度は、樹脂成分が0.5~5mg/mlとなるように調整する。

【0026】なお、ビニル重合体の製造に当たっては重合開始剤が用いられる。重合開始剤としては、従来公知のものは何れも用いることができ、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ターシャリーブチルハイドロパーオキシド、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート、ジターシャリーブチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、アゾイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリルなどが通常好ましく用いられているものである。開始剤のビニルモノマーに対する使用割合は、0.2~5重量%が一般的である。重合温度は、使用するモノマーおよび開始剤の種類に応じ適宜選定される。

【0027】また、ポリエステル樹脂も本発明の静電荷像現像用トナーの結着樹脂として好ましいものである。ポリエステル樹脂を構成するアルコール成分としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、水素化ビスフェニールA、また下記一般式3で示されるビスフェノール誘導体等のジオール類、グリセリン、ソルビット、ソルビタン等の多価アルコール類が挙げられる。

【0028】

【化5】



(式中Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である。)

【0029】酸成分としては二価のカルボン酸として、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸などのベンゼンジカルボン酸類またはその無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などのアルキルジカルボン酸類またはその無水物；またさらに炭素数16~18のアルキル基で置換されたコハク酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸またはその無水物等が挙げられ、三価以上のカルボン酸としてはトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物等が挙げられる。

【0030】好ましいアルコール成分は、前記一般式4で表されるビスフェノール誘導体であり、酸成分はフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸またはその無水物、コハク酸、n-ドデセニルコハク酸またはその無水物、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等のジカルボン酸類、トリメリット酸またはその無水物等のトリカルボン酸類である。

【0031】上記ポリエステル樹脂の酸価は、トナーとしての酸価が40mg KOH/g以下であることが好ましい。酸価が40mg KOH/g以下であれば高湿下に長期間放置後の摩擦帯電性の著しい低下を防止でき好ましい。30mg KOH/g以下になると、複写枚数の増加に伴う摩擦帯電性も安定するので好ましい。特に、1~20mg KOH/gの範囲にトナーの酸価が入るポリエステル樹脂の場合は、高湿度下に長期間放置後にも摩擦帯電性の低下が起こらず、キャリアと振とうすることで放置前の帯電量に完全に復帰し、しかも、帯電速度も良好であり、帯電量が複写枚数の増加に伴い徐々に増加することもないので好ましい。

【0032】なお、本発明において、酸価の測定はJIS K-0070の方法を応用することができる。酸価はトナー1gを中和するために必要な水酸化カリウムのmg数で表す。ただし、トナーが磁性体を含有する場合は、磁性体を酸で溶出させた残分をトナー1gとする。

【0033】加圧定着方式を用いる場合には、圧力定着トナー用結着樹脂の使用が可能であり、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチレン、ポリウレタンエラストマー、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、線状飽和ポリエステル、パラフィンなどがあげ

れる。

【0034】本発明の静電荷像現像用トナーにおいて用いることができる着色剤としては、従来トナーの製造において用いられることが知られた着色剤がいずれも使用可能であり、これら着色剤の例としては、脂肪酸金属塩、種々のカーボンブラック、フタロシアニン系、ローダミン系、キナクリドン系、トリアリルメタン系、アントラキノン系、アゾ系、ジアゾ系などの染料があげられる。これらは単独で或いは2種以上を混合して使用することができる。

【0035】また、本発明の静電荷像現像用トナーにおいては、磁性体粉末を用いることができる。使用可能な磁性体は、従来磁性トナーの製造において使用されている強磁性の元素を含む合金、化合物等何れのものであってもよい。これら磁性体の例としては、マグネタイト、マグヘタイト、フェライト等の酸化鉄または二価金属と酸化鉄との化合物、鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金、およびこれらの混合物があげられる。これらの磁性体は、平均粒径が0.1~2μm、更には0.1~0.5μm程度のものが好ましい。また、磁性体のトナー中の含有量は、熱可塑性樹脂100質量部に対して、約20~200質量部、好ましくは40~150質量部である。また、トナーの飽和磁化としては、15~35emu/g(測定磁場1キロエルステッド)が好ましい。

【0036】本発明のトナーは、キャリアと混合して二成分トナーとして用いることもできる。本発明のトナーとともに用いることのできるキャリアとしては、従来公知のキャリアがいずれも使用できる。使用することができるキャリアとしては、例えば、鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉のような磁性粉体やガラスビーズ等、あるいはこれらの表面を樹脂などで処理したものが挙げられる。キャリア表面を被覆する樹脂としては、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体、フッ素含有樹脂、シリコン含有樹脂、ポリアミド樹脂、アイオノマー樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂など、あるいはこれらの混合物があげられる。これらのなかでは、スペントトナーの形成が少ないためフッ素含有樹脂、シリコン含有樹脂が特に好ましい。

【0037】本発明の荷電制御剤を用いたトナーにおいては、重量平均粒径が3～15 μ mのトナーが好ましい。特に、5 μ m以下の粒径を有するトナー粒子が12～60個数%含有され、8～12.7 μ mの粒径を有するトナー粒子が1～33個数%含有され、16 μ m以上の粒径を有するトナー粒子が2.0重量%以下含有され、トナーの重量平均粒径が4～10 μ mであることが、現像特性のうえからはより好ましい。なお、トナーの粒度分布測定は、例えばコールターカウンターを用いて測定することができる。

【0038】本発明のトナーは、さらに必要に応じて離型剤、滑剤、流動性改良剤、研磨剤、導電性付与剤、画像剥離防止剤等のトナーの製造に当たり使用されている公知の添加剤を内添、あるいは外添することができる。これら添加剤の例としては、離型剤としては、例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス、サゾールワックス、パラフィンワックスなどのワックス状物質があげられ、これらは通常0.5～5重量%程度の量でトナー中に加えられる。また、滑剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ステアリン酸亜鉛などが、流動性改良剤としては、コロイダルシリカ、酸化アルミニウム、酸化チタンなどが、研磨剤としては酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム、タングステンカーバイド、炭酸カルシウムなどが、導電性付与剤としてはカーボンブラック、酸化スズなどがあげられる。また、ポリビニリデンフルオリドなどのフッ素含有重合体の微粉末は、流動性、研磨性、帯電安定性などの点から好ましいものである。

【0039】本発明に係るトナーは、従来から公知のトナーの製造方法を用いて製造することができる。一般的には、上述したようなトナー構成材料を、ボールミル、ヘンシェルミキサーなどの混合機により充分混合したのち、熱ロールニーダー、一軸あるいは二軸のエクストルーダーなどの熱混練機を用いて良く混練し、冷却固化後、ハンマーミルなどの粉砕機を用いて機械的に粗粉砕し、次いでジェットミルなどにより微粉砕した後、分級する方法により製造するのが好ましい。しかし、トナーの製造法はこの方法に限られるものではなく、結着樹脂溶液中に他のトナー構成材料を分散した後、噴霧乾燥する方法、所謂マイクロカプセル法によりトナーを製造する方法、結着樹脂を形成する単量体に所定材料を混合し、乳化あるいは懸濁重合を行いトナーを得る重合法トナー製造法など他の方法も任意に採用することができる。

【0040】

【実施例】以下、実施例により本発明の荷電制御剤の製造法、静電荷像現像用トナーおよびその製造法を具体的に説明する。しかし、以下の実施例は本発明を説明するためのものであり、これにより本発明が限定されるもの

ではない。

【0041】実施例1（3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸第二クロム塩の製造）

500ccのビーカーに水450gおよびNaOH7.2gを入れ、加温、攪拌してNaOHを完全に溶解させた。このNaOH水溶液を65℃にまで加熱した後、攪拌下に3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸45gを加え、65℃の温度を保持した状態で更に攪拌を行い、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸を溶解させた。溶解溶液のpHが6.8となったとき加熱、攪拌を中止し、溶液を濾過することにより、不溶の3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸を除去して、茶褐色の濾液を得た。一方、40%CrCl₃溶液37.2gと水120gを500ccのビーカーに入れ、pH2.1の塩化第二クロム溶液を作成し、この塩化第二クロム溶液に1%NaOH水溶液120gを時間をかけゆっくりと加えることにより、pH3.95の溶液を得た。次いで、この液を2Lのビーカーに移し、水を加えて希釈し、全量を350gとした。この塩化第二クロム溶液を60℃に加温し、攪拌下、60℃に保持された上記3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸溶解溶液を1.5から2時間かけて滴下した。加えるにしたがって、反応液は徐々に淡い緑色を呈してくる。滴下終了後更に60～65℃の温度で1時間攪拌を行ったのち、吸引濾過し、水洗して反応生成物170g（ウェット状態）を得た。濾液のpHは、4.00であった。濾取された反応生成物を50℃で約14時間乾燥させ、乾燥後粉砕することにより、目的物70gを得た。反応生成物は、四塩化炭素に全可溶性である。

【0042】反応生成物を、X線回折、ESR（電子スピン共鳴）、IR（赤外吸収スペクトル）、¹³C-NMR（核磁気共鳴）、FD-MS（質量分析）にかけて、図1～図6の結果を得た。

【0043】図1は、原料である3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸と反応生成物の常温でのX線回折パターン図である。図中、実線は反応生成物を、また破線は3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸を示す。測定結果から、反応生成物には原料に由来するピークはなく、また結晶性はそれほど高くはない。

【0044】図2は、昇温して測定した反応生成物のX線回折パターン図である。熱をかけることにより2 θ =31.640のピークがはっきりとしてくる。この結果からは、反応生成物に結晶水が含まれていることが分かる。

【0045】図3は、反応生成物のESRの測定結果である。g=1.98にクロムの信号が検出され、線幅がブロードであることからCr金属の価数は3価である。2価は信号が出ず、5価はg=1.98に信号は出るが線幅はシャープである。

【0046】図4は、原料である3, 5-ジ-tert

ーブチルサリチル酸と反応生成物の赤外吸収スペクトル図である。図中、実線は反応生成物を、また破線は3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸を示す。反応生成物は、 -COO^- (カルボキシレート) のピークである 1550 cm^{-1} に大きな吸収があるのに対し、原料である3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸には 1550 cm^{-1} に吸収はない。このことから、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のカルボン酸の-Hがはずれ、金属塩 (Cr 塩) になっていると推定される。

【0047】図5は、反応生成物の ^{13}C -NMR測定結果である。図中に主なピークの帰属結果を示してあるが、この ^{13}C -NMR測定結果からも、反応生成物は、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のCr 塩になっていると推定される。

【0048】図6は、反応生成物のFD-MS図 (マススペクトル図) である。図6から明かなように、反応生成物は種々の化合物の混合物からなっていると考えられる。反応生成物の主たる化合物は、分子量885の物質である。これは、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のCr (3価) 塩に水が1分子付加したもの (分子量は863) であると推定される。

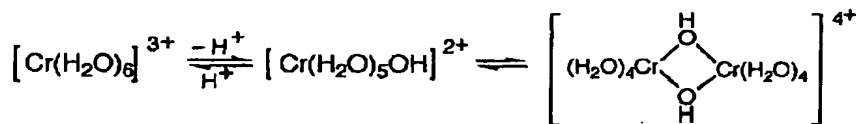
*

*【0049】また、ICP-MSにより質量分析を行ったところ、Crについて76, 800の結果を得た。この結果からすると、得られた化合物のCrの含有量は7.68重量%であるが、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のCr (3価) 塩に水が1分子付加したもののCrの理論量 (重量%) は、6.03であることからすると、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のCr (3価) 塩以外の他の生成物も含まれているものと推測される。

【0050】これらの解析結果から、反応生成物は、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸3モルと三価Crとの塩に水が1分子付加したものを主成分とする混合物と考えられる。共存物が多く存在する理由としては、塩化クロムを水に溶解した際に、ヘキサアクアイオンがすぐ生じ、次のような平衡状態が存在することに起因していると推測される。なお、これは本発明者の単なる推測に過ぎず、これにより本発明が、限定されるわけではない。

【0051】

【化6】



【0052】

実施例2

スチレン-*n*-ブチルメタクリレート共重合体

93重量部

フタロシアニンブルー

5重量部

実施例1で得られた化合物

2重量部

をヘンシェルミキサーで混合した後、二軸加熱混練機に投入し混練し、押し出されてきたものを、室温で冷却した後、ハンマーミルを用いて粗粉碎し、ジェットミル粉碎機で微粉碎し、分級機に導き $9\text{ }\mu\text{m}$ に平均粒度を有する部分をトナー用微粉末として取り出して、青色を有するトナーを得た。このトナー粉体100重量部を、流動化剤として働く疎水性シリカ (エアロジルR974)

0.5重量部、および研磨剤として働くステアリン酸処理したルチル型酸化チタン1重量部と混合した。このトナー混合物とキャリア (シリコーン樹脂でコートした粒径約 $70\text{ }\mu\text{m}$ の球形フェライト粉) とを、トナー濃度が5重量%となるように混合して、二成分型現像剤とした。この現像剤のブロー法による帯電量は、 $30\text{ }\mu\text{C/g}$ であった。この現像剤を用い、 10°C 、 20 RH 、 23°C 、 50 RH および 30°C 、 85 RH 下に、市販の電子複写機により現像を行ったところ、いずれの条件にお※

※いてもカブリ、オフセットのない鮮明な青色のトナー画像を得ることができた。 10°C 、 20 RH および 23°C 、 50 RH 下に50,000枚の連続複写を行ったが、複写品質の低下は認められなかった。また、 30°C 、 85 RH 下に10,000枚の連続複写を行ったが、画像品質の低下は認められなかった。

【0053】比較例1

荷電制御剤として、実施例1で得られた化合物を用いることに代えて、アゾ系のクロム化合物 (保土ヶ谷化学、TRH) を用いる以外実施例1を繰り返して行って、二成分型現像剤を得た。この現像剤のブロー法による帯電量は $30\text{ }\mu\text{C/g}$ であった。この比較現像剤を用い、実施例1と同様にして現像を行ったところ、青色のトナー画像が得られたが、連続複写を行ったところ、5,000枚の複写後にカブリのある不鮮明な画像となった。

【0054】

実施例3

ポリエステル (荒川化学 ルナペール1448)

59.8重量部

磁性体 (マグネタイト)

38.0重量部

ワックス (ポリプロピレン)

1.5重量部

17

実施例 1 で得られた化合物

をヘンシェルミキサーで混合した後、二軸加熱混練機に投入し混練し、押し出されてきたものを、室温で冷却した後、ハンマーミルを用いて粗粉碎し、ジェットミル粉碎機で微粉碎し、分級機に導き $9\mu\text{m}$ に平均粒度を有する部分をトナー用微粉末として取り出して、磁性トナーを得た。このトナーのブロー法による帯電量は、 $15\mu\text{c/g}$ であった。このトナー粉体 100 重量部に対し疎水性シリカ（アエロジル R972）を 0.3 重量部、シリコーン樹脂で被覆されたアナターゼ型酸化チタン 0.2 重量部、シランカップリング剤処理した炭酸カルシウム 1 重量部を混合して、磁性一成分現像剤を得た。この現像剤を用い、 10°C 、20RH、 23°C 、50RH および 30°C 、85RH 下に、市販の電子複写機により現像を行ったところ、いずれの条件においてもカブリ、オフセットのない鮮明な黒色のトナー画像を得ることができた。 10°C 、20RH 下で 150,000 枚、 30°C 、85RH 下に 150,000 枚、 23°C 、50RH 下に 200,000 枚の計 500,000 枚の連続複写を行ったが、最後まで画像品質の低下は認められなかった。

【0055】比較例 2

荷電制御剤として、実施例 1 で得られた化合物を用いることに代えて、アゾ系のクロム化合物（オリエント、S-34）を用いること以外は実施例 3 を繰り返して行い、磁性一成分現像剤を得た。この現像剤を用い、 30°C 、85RH 下に、市販の電子複写機により連続複写を行ったところ、5,000 枚で画像濃度が低下してきたため、試験を中断した。

【0056】実施例 4

水 900 g に NaOH 25 g を加え、加温、攪拌して N *

実施例 6

ポリエステル（荒川化学 ルナペール 1448）

磁性体（マグネタイト）

ワックス（ポリプロピレン）

実施例 1 で得られた化合物

樹脂型電荷調整剤（藤倉化成 FCA-101）

をヘンシェルミキサーで混合した後、二軸加熱混練機に投入し混練し、押し出されてきたものを、室温で冷却した後、ハンマーミルを用いて粗粉碎し、ジェットミル粉碎機で微粉碎し、分級機に導き、 $9\mu\text{m}$ に平均粒度を有する部分をトナー用微粉末として取り出して、磁性トナーを得た。このトナーのブロー法による帯電量は、 $15\mu\text{c/g}$ であった。このトナー粉体 100 重量部に対し疎水性シリカ（アエロジル R972）を 0.4 重量部、シランカップリング剤処理したアナターゼ型酸化チタン 0.1 重量部、アミノシラン処理した炭酸カルシウム 1 重量部を混合して、磁性一成分現像剤を得た。この現像剤を用い、 10°C 、20RH、 23°C 、50RH および 30°C 、85RH 下に、市販の電子複写機により現像を

18

0.7 重量部

* a OH を完全に溶解させた。この NaOH 水溶液に、攪拌下 3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸 112.8 g を加え、攪拌を行い、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸を溶解させた。溶解溶液の pH が 6.9 となったとき加熱、攪拌を中止し、この溶液を濾過して不溶解物を除去して反応液 A とした。一方、500 g の水に 40% CrCl₃ 溶液 119 g を加え攪拌して塩化第二クロム溶液を作成し、この塩化第二クロム溶液に 1% NaOH 水溶液 380 g を 2.5 時間をかけゆっくりと滴下して、pH 5~5.5 の溶液を得た。この溶液を反応液 B とした。次いで、反応液 A に反応液 B を約 2 時間をかけてゆっくりと滴下した。滴下終了後反応液を $70\sim 75^\circ\text{C}$ に加熱し、次いで 50°C にまで冷却したのち、反応液を吸引濾過し、次いで水洗して反応生成物を得た。濾液の pH は、4.5 であった。濾取された反応生成物を 80°C で乾燥して、目的物 150 g を得た。

【0057】実施例 5

荷電制御剤として、実施例 1 で得られた化合物を用いることに代えて、実施例 4 の化合物を用いること以外は実施例 3 を繰り返して行い、磁性一成分現像剤を得た。この現像剤を用い、 10°C 、20RH、 23°C 、50RH および 30°C 、85RH 下に、市販の電子複写機により現像を行ったところ、いずれの条件においてもカブリ、オフセットのない鮮明な黒色のトナー画像を得ることができた。また、 10°C 、20RH 下で 150,000 枚、 30°C 、85RH 下に 150,000 枚、 23°C 、50RH 下に 50,000 枚の連続複写を行ったが、画像品質の低下は認められなかった。

【0058】

48.9 重量部

45.0 重量部

1.6 重量部

0.5 重量部

4.0 重量部

を行ったところ、いずれの条件においてもカブリ、オフセットのない鮮明な黒色のトナー画像を得ることができた。また、 10°C 、20RH 下で 150,000 枚、 30°C 、85RH 下に 150,000 枚、 23°C 、50RH 下に 50,000 枚の連続複写を行ったが、画像品質の低下は認められなかった。

【0059】

【発明の効果】本発明においては、特定の条件下にハロゲン化第二クロムと一般式 1 で表されるサリチル酸またはサリチル酸誘導体のアルカリ金属塩とを反応させることにより新規サリチル酸またはサリチル酸誘導体の三価クロム塩を製造することができる。また、本発明の新規サリチル酸またはサリチル酸誘導体の三価クロム塩を用

いることにより、保存安定性に優れ、多数回繰り返し使用される際にも濃度変化、かぶりなどの発生がなく、環境変化によっても良好なトナー画像を形成することができ、トナーの定着性、オフセットの問題もなく、カラートナーとした場合においても鮮明なカラー画像を形成することができるトナーを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、合成原料である3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸と本発明により製造された3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸の三価クロム塩の常温でのX線回折パターン図である。

【図2】図2は、本発明により製造された3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸の三価クロム塩を昇温して測定したX線回折パターン図である。

【図3】図3は、本発明により製造された3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸の三価クロム塩のESR（電子スピン共鳴）スペクトル図である。

【図4】図4は、合成原料である3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸と本発明により製造された3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸の三価クロム塩の赤外吸収スペクトル図である。

【図5】図5は、本発明により製造された3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸の三価クロム塩の ^{13}C -NMRスペクトル図である。

【図6】図6は、本発明により製造された3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸の三価クロム塩のFD-M

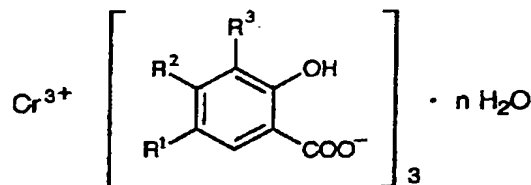
Sスペクトル図である。

【要約】

【目的】 保存安定性に優れ、多数回繰り返し使用される際にも濃度変化、かぶりなどの発生がなく、環境変化によっても良好なトナー画像を形成することができ、トナーの定着性、オフセットの問題もなく、カラートナーとした場合においても鮮明なカラー画像を形成することができる静電荷像現像用トナーを得る。

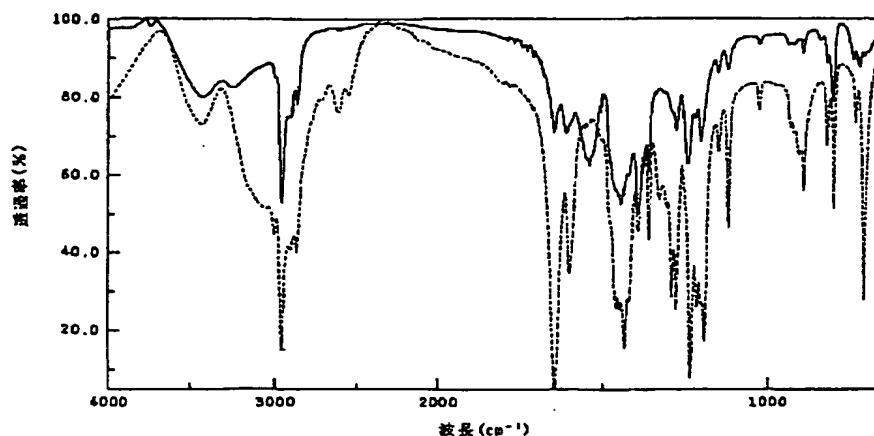
【構成】 pH 3.0～4.5のハロゲン化第二クロム水溶液に、pH 6.5～7.0未満のサリチル酸またはサリチル酸誘導体のアルカリ金属塩水溶液を加えることにより形成された下記一般式で表される化合物を含むサリチル酸またはサリチル酸誘導体の三価クロム塩を静電荷像現像用トナーの荷電制御剤として用いる。

【化】

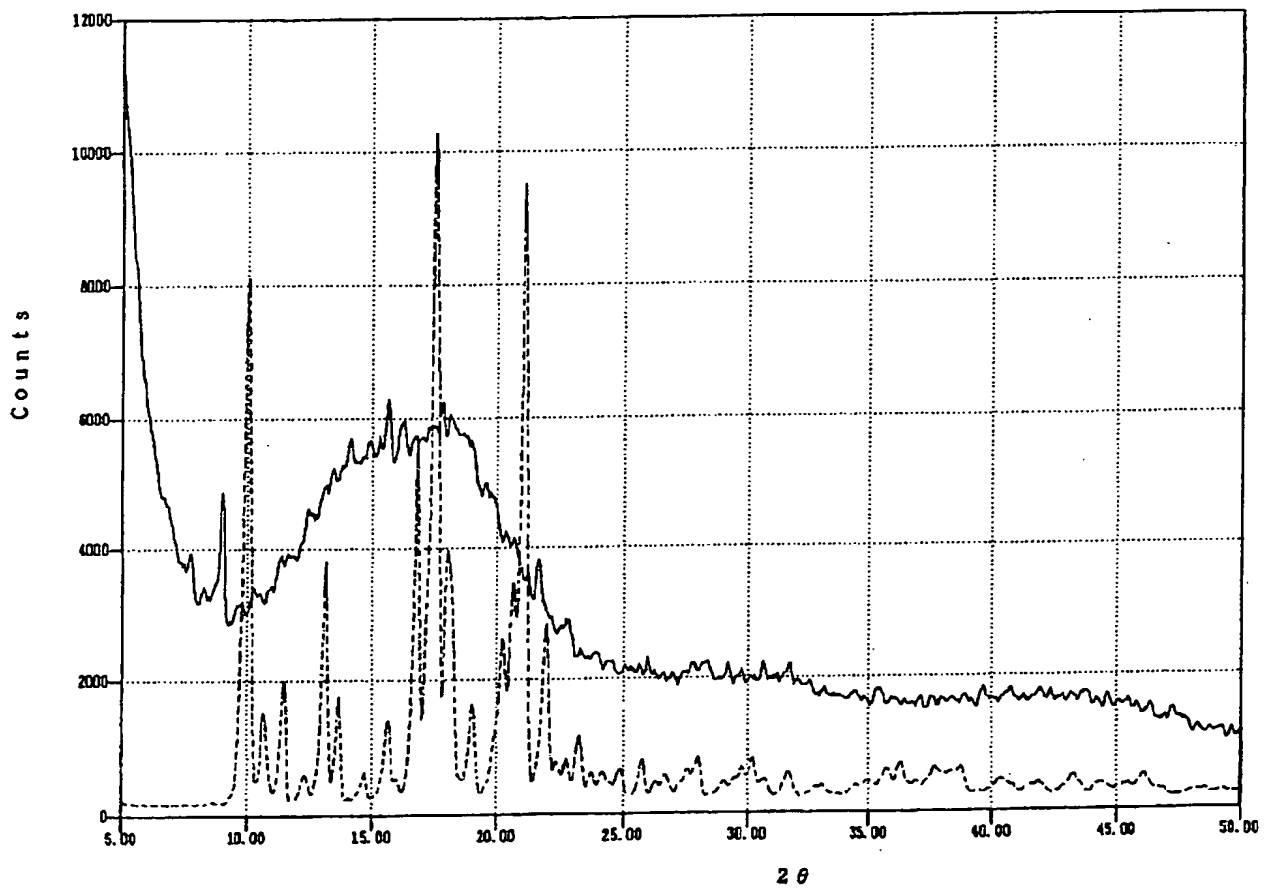


（式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は、飽和または不飽和の直鎖または分岐鎖アルキル基を表すか、 R_1 および R_2 または R_2 および R_3 は互いに結合して、飽和または不飽和の直鎖または分岐鎖アルキル基を有してもよい縮合環を形成する基を表す。 n は0、1または2を表す。）

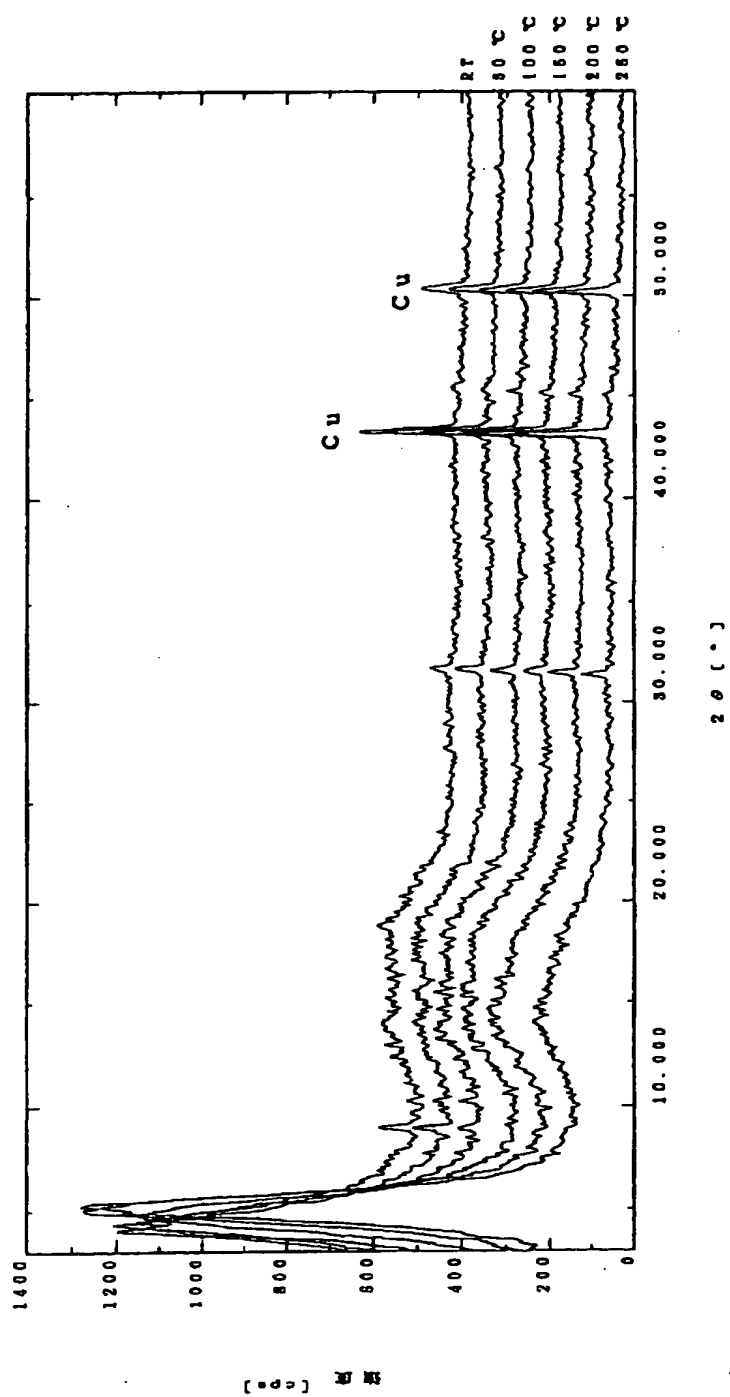
【図4】



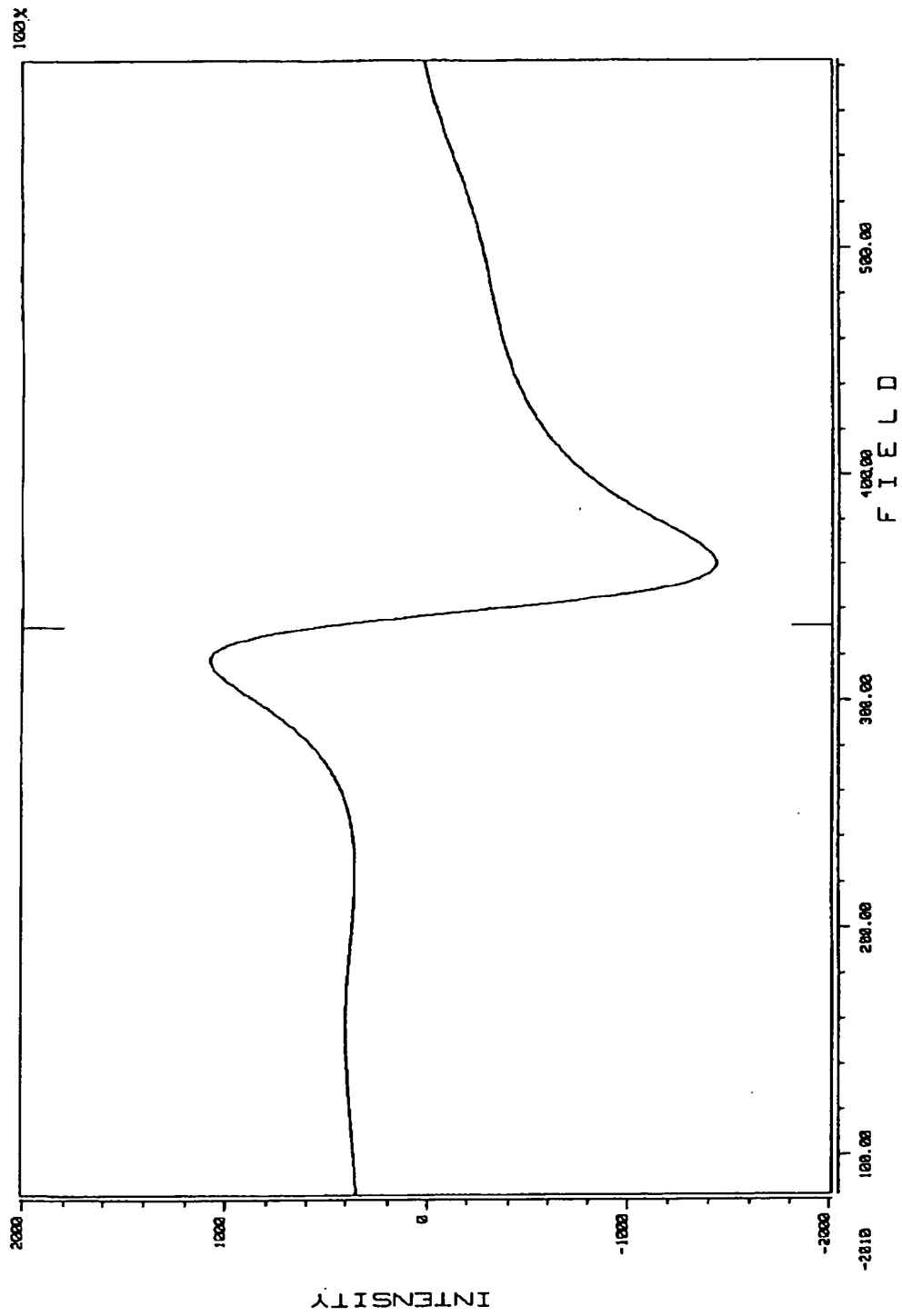
【図 1】



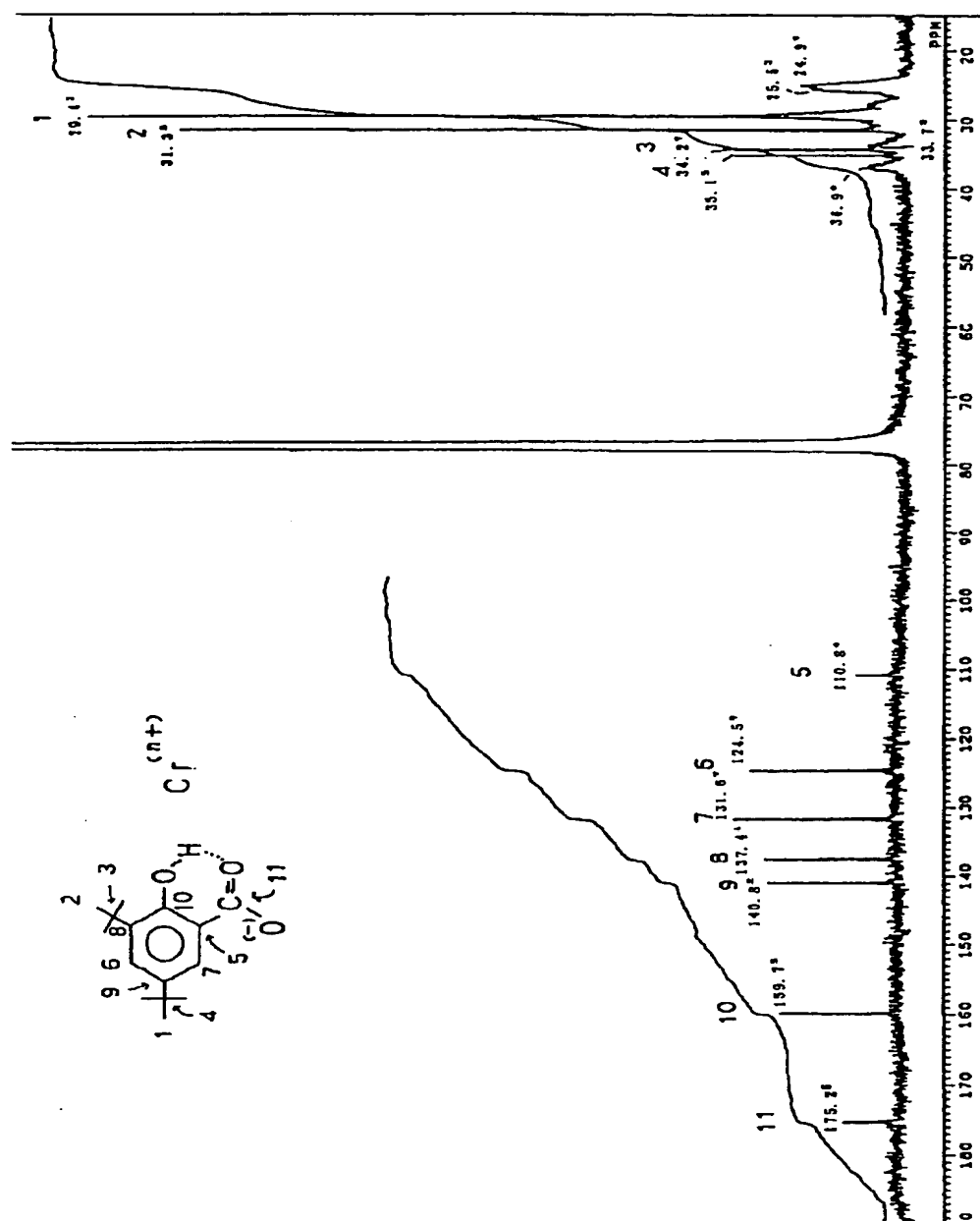
【図 2】



【図 3】



【図5】



【図 6】



フロントページの続き

- (56) 参考文献 特開 平9-124659 (J P, A)
特開 昭63-250662 (J P, A)

(58) 調査した分野 (Int. Cl. ⁶, DB 名)

C07C 51/41

C07C 65/01 - 65/19

G03G 9/097

CA (STN)

CAOLD (STN)

REGISTRY (STN)